

**Über die optische Wirkung
der Doppelbindung
in unsymmetrischen Phenylmethinen**

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Universität Basel

von

Heinz Sontag
aus Lörrach (Deutschland)

BASEL 1952

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach

Über die optische Wirkung
der Doppelbindung
in unsymmetrischen Phenylmethinen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Universität Basel

von

H e i n z S o n t a g
aus Lörrach (Deutschland)

BASEL 1952

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren

Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlenmeyer

Basel, den 12. Dezember 1950

Prof. Dr. R. Wizinger
Dekan

Herrn Heinz Sontag wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 12. Dezember 1950 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. Dezember 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die optische Wirkung der Doppelbindung
in unsymmetrischen Phenylmethinen

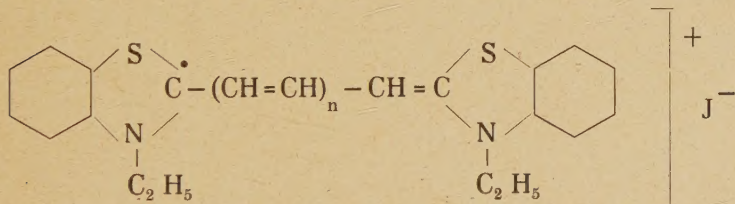
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



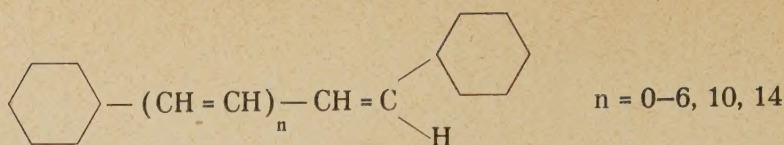
Theoretischer Teil

Die Zuführung leicht anregbarer π -Elektronen in ein Molekül, wie sie die Verlängerung der Methinkette in den Methinfarbstoffen darstellt, bewirkt in jedem Fall eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen, aber der dabei pro Vinylengruppe auftretende positive Farbeffekt weist je nach den Substituenten am Ende der Kette sehr unterschiedliche Werte auf. In diesem Sinn lassen sich in der Klasse der Methinfarbstoffe die symmetrischen Cyanine einerseits und die Diphenylpolyene andererseits als die Vertreter der extremen Möglichkeiten ansprechen: In den Cyaninen (1) beträgt der optische Wert der Doppelbindung, gemessen an der Differenz der Absorptionsmaxima zweier benachbarter Glieder einer vinylenhomologen Reihe, etwa $100\text{ m}\mu$ und bleibt der gleiche — jedenfalls so weit bis heute vinylenhomologe Reihen bekannt sind, d. h. bis zum 6. Glied — unabhängig von der Länge der Methinkette, wenn man davon absieht, daß in der Regel die erste Vinylverschiebung gegenüber allen folgenden einen größeren Betrag aufweist (konstante Reihen):



n	0	1	2	3	4	5	
Abs. Max.	420	570	670	770	870	970	$\text{m}\mu$
Differenz		150	100	100	100	100	$\text{m}\mu$

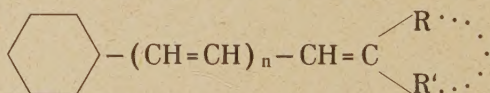
Die Diphenylpolyene (2,3) hingegen sprechen auf die Verlängerung der Kette wesentlich schwächer an: bei ihnen ruft die Einführung der ersten Vinylengruppe einen bathochromen Effekt von nur $28\text{ m}\mu$ hervor, und dieser Wert nimmt mit wachsender Kettenlänge noch immer mehr ab, so daß die durchschnittliche Vinylverschiebung der beiden zuletzt dargestellten Glieder (mit 11 bzw. 15 Doppelbindungen) nur noch $8\text{ m}\mu$ beträgt (konvergente Reihe):



n	0	1	2	3	4	5	6	10	14	
Abs. Max. ¹⁾	306	334	358	384	403	420	435	481	513	mμ
Differenz		28	24	26	19	17	15	(12)	(8)	mμ

Dieses unterschiedliche optische Verhalten läßt sich aus der Struktur dieser Verbindungen erklären: In den Cyaninen rufen die sehr erheblich basizitätsverstärkenden Auxochrome (Elektronensponder): $-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{S}-$ u. ä. und als Chromophor (Elektronensauger) das äußerst stark azidifizierende Carbenium-C einen (4) starken polaren Gegensatz hervor und lösen so eine derartige Elektronenbeweglichkeit aus, daß diese in extremen Fällen an metallische Leitfähigkeit grenzen kann. Die Phenylgruppen der Diphenylpolyene hingegen vermögen nur einen schwach polarisierenden Einfluß auf das konjugierte Doppelbindungssystem der Methinkette auszuüben.

In den von uns dargestellten unsymmetrischen Phenylmethinen ist die eine endständige Valenz der Methinkette durch den Phenylrest, die andere durch eine chromophor wirkende Gruppe besetzt. Sie sind also zwischen die Extreme, Cyanine und Diphenylpolyene, einzuordnen. Formelmäßig entsprechen sie dem Typ:



R und R' bedeuten einwertige Gruppen oder Einzelatome, deren Natur innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, sofern sie nur — zumindest in ihrer Gesamtheit — die für Chromophore notwendige Voraussetzung erfüllen, Elektronen zu binden. Sie können auch durch Ringschluß miteinander verbunden sein.

Die Darstellung unserer Verbindungen — mit Ausnahme der Pyridiniumsalze — erfolgte durch Kondensation der entsprechenden ω -Phenylpolyenaldehyde mit Verbindungen mit reaktionsfähiger Methyl- bzw. Methylengruppe. Als solche wählten wir aus:

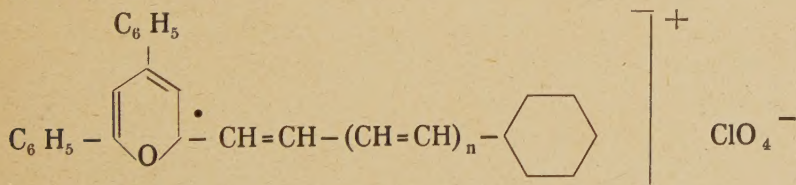
¹⁾ Der Verlauf der Abs. Kurven zeigt 3 schmale Banden im langwelligen Gebiet. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die jeweiligen Schwerpunkte dieser Banden. (3)

2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat, N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat, 2-Methyl-benzselenazoljodäthylat, Oxythionaphten, Indandion, Rhodaninsäure, N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Barbitursäure, Cyanessigester, Acetophenon und Aceton. Durch Umsetzung der so gewonnenen Pyryliumsalze mit wäßriger Methylaminlösung erhielten wir die analogen Pyridiniumsalze. Eine lückenlose Reihe von 6 aufeinanderfolgenden Vinylenhomologen zu synthetisieren gelang nur in der Reihe des Indandions. In allen anderen Reihen fehlt das Kondensationsprodukt mit 9-Phenyl-nonatetraenal, da die von diesem Aldehyd gewonnene Menge nur für eine Kondensation ausreichte. Außerdem trat bei verschiedenen anderen Kondensationsversuchen trotz Variierens der Versuchsbedingungen keine Reaktion ein, oder die entstehenden Rohprodukte ließen sich durch Umkristallisation nicht mehr genügend weit reinigen. Trotz des Fehlens einzelner Glieder ist aber der Betrag der Vinylenverschiebung in unseren Reihen deutlich erkennbar, da die Lage des Absorptionsmaximums des fehlenden Gliedes sich wegen der Gesetzmäßigkeit der Verschiebung aus den experimentell erhaltenen Daten der Nachbarglieder ziemlich genau abschätzen läßt.

In der folgenden Übersicht sind die von uns dargestellten Phenylmethinfarbstoffe mit ihren wichtigsten Merkmalen zusammengestellt (n bezieht sich auf die Anzahl Vinylengruppen, entsprechend der oben angeführten Formel). Es bedeuten:

- a) Aussehen der Substanz
- b) Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt (unkorr.)
- c) Lösungsfarbe
- d) Absorptionsmaximum

Kondensationsprodukte mit 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat



- n = 0
- a) Hellrote Nadeln
 - b) 207°
 - c) gelb (Eisessig)
 - d) 458 mμ

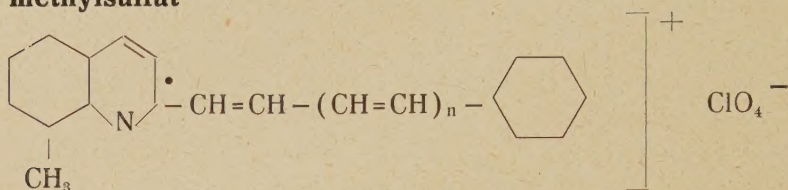
- n = 1
- a) Dkl. braune Nadeln
 - b) 215°
 - c) rot (Eisessig)
 - d) 506 mμ

- n = 2 a) Dkl. blaues Pulver
b) 252–255°
c) rotviolett (Eisessig)
d) 546 m μ

- n = 3 a) Dkl. blaues Pulver
b) ca. 255°
c) blau (Eisessig)
d) 584–586 m μ

- n = 5 a) Schwarzes Pulver
b) 250–260°
c) grün (Eisessig)
d) 650–655 m μ

Kondensationsprodukte mit N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat



- n = 0 a) Gelbe Nadeln
b) 247°
c) hellgelb (Äthanol)
d) 379–380 m μ

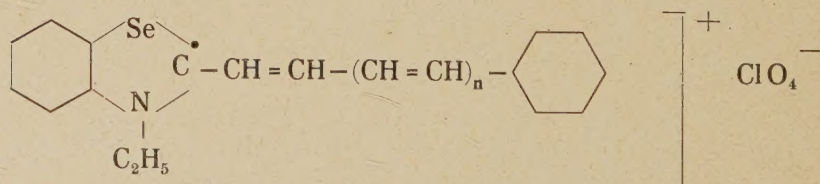
- n = 1 a) Dkl. gelbe Nadeln
b) 225–227°
c) goldgelb (Äthanol)
d) 416–418 m μ

- n = 2 a) Braunes Pulver
b) 225–230°
c) orange (Eisessig)
d) 450 m μ

- n = 3 a) Rotbraune Nadeln
b) 222–224°
c) orangerot (Eisessig)
d) 482–484 m μ

- n = 5 a) Braune Nadeln
b) 278–280°
c) rot (Eisessig)
d) 514–516 m μ

Kondensationsprodukte mit 2-Methylbenzselenazol-jodäthylat

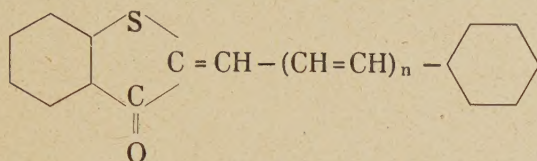


- n = 0 a) Orange Nadeln
b) 237–238°
c) goldgelb (Eisessig)
d) 383–384 m μ

- n = 1 a) Karminrote Nadeln
b) 219–220°
c) orange (Eisessig)
d) 426 m μ

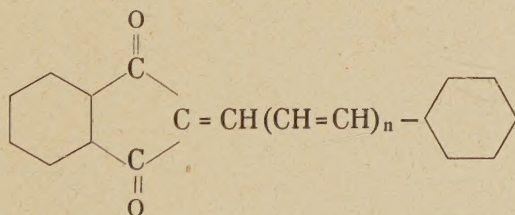
- | | | | |
|-------|--------------------------|-------|---------------------|
| n = 2 | a) Dkl. braune Kristalle | n = 3 | a) Schwarzes Pulver |
| | b) 198–200° | | b) 190–200° |
| | c) rotorange (Eisessig) | | c) rot (Eisessig) |
| | d) 462 m μ | | d) 486–490 m μ |

Kondensationsprodukte mit Oxythionaphten



- | | | | |
|-------|-------------------------|-------|------------------------|
| n = 0 | a) Gelbe Nadeln | n = 1 | a) Gelbe Nadeln |
| | b) 132° | | b) 143–144° |
| | c) gelb (Äthanol) | | c) dkl. gelb (Äthanol) |
| | d) 432 m μ | | d) 456–458 m μ |
| n = 2 | a) Orangerote Blättchen | n = 3 | a) Rotbraune Kristalle |
| | b) 153° | | b) 170° |
| | c) goldgelb (Äthanol) | | c) hellrot (Äthanol) |
| | d) 468–470 m μ | | d) 482 m μ |
| n = 5 | a) Dkl. braune Nadeln | | |
| | b) 212–213° | | |
| | c) weinrot (Eisessig) | | |
| | d) 508 m μ | | |

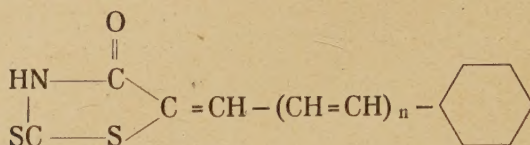
Kondensationsprodukte mit Indandion



- | | | | |
|-------|-------------------------|-------|--------------------------|
| n = 0 | a) Blaßgelbe Kristalle | n = 1 | a) Int. gelbe Nadeln |
| | b) 150–151° | | b) 150–151° |
| | c) hellgelb (Äthanol) | | c) zittr. gelb (Äthanol) |
| | d) 343 m μ | | d) 387–390 m μ |
| n = 2 | a) Orangerote Kristalle | n = 3 | a) Dkl. rote Nadeln |
| | b) 166–167° | | b) 169° |
| | c) goldgelb (Äthanol) | | c) rotorange (Äthanol) |
| | d) 428 m μ | | d) 464–466 m μ |

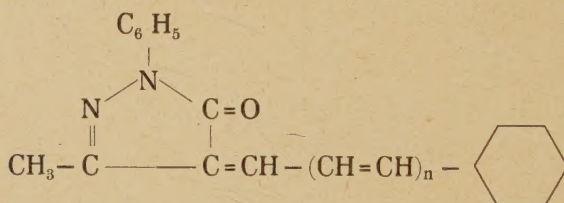
- | | | | |
|-------|------------------------|-------|----------------------------|
| n = 4 | a) Rotbraune Kristalle | n = 5 | a) Violettbraune Kristalle |
| | b) 190° | | b) 210° |
| | c) rot (Eisessig) | | c) weinrot (Eisessig) |
| | d) 496–498 mμ | | d) 508 mμ |

Kondensationsprodukte mit Rhodaninsäure



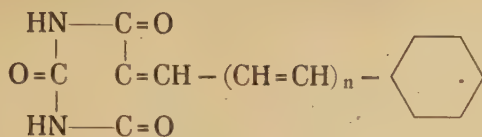
- | | | | |
|-------|-----------------------|-------|--------------------------|
| n = 0 | a) Gelbe Nadeln | n = 1 | a) Dkl. gelbe Nadeln |
| | b) 200° | | b) 215–217° |
| | c) hellgelb (Äthanol) | | c) zittr. gelb (Äthanol) |
| | d) 374–375 mμ | | d) 398 mμ |
| n = 2 | a) Hellrote Kristalle | n = 3 | a) Dkl. rote Blättchen |
| | b) 218–219° | | b) 237–239° |
| | c) goldgelb (Äthanol) | | c) orange (Äthanol) |
| | d) 422–424 mμ | | d) 450 mμ |

Kondensationsprodukte mit Phenylmethylpyrazolon



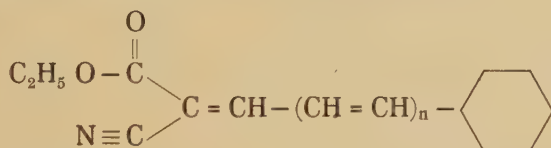
- | | | | |
|-------|---------------------------|-------|---------------------------|
| n = 0 | a) Rote Blättchen | n = 1 | a) Dkl. rote Kristalle |
| | b) 106–107° | | b) 159° |
| | c) gelb (Äthanol) | | c) orangegelb (Äthanol) |
| | d) 322–324 mμ | | d) 368–371 mμ |
| n = 2 | a) Dkl. braune Nadeln | n = 3 | a) Blauviolette Blättchen |
| | b) 167° | | b) 163–164° |
| | c) orange (Äthanol) | | c) rot (Eisessig) |
| | d) 408–410 mμ | | d) 448–450 mμ |
| n = 5 | a) Violettblaue Blättchen | | |
| | b) 197° | | |
| | c) weinrot (Eisessig) | | |
| | d) 494–496 mμ | | |

Kondensationsprodukte mit Barbitursäure



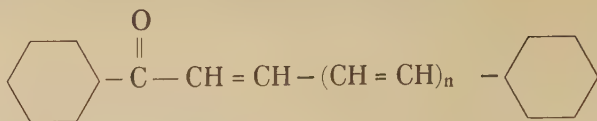
- | | | | |
|-------|------------------------|-------|-------------------------|
| n = 0 | a) Blaßgelbe Kristalle | n = 1 | a) Gelbe Kristalle |
| | b) 256° | | b) 253–255° |
| | c) blaßgelb (Eisessig) | | c) zit. gelb (Eisessig) |
| | d) 331–333 mμ | | d) 375–376 mμ |
| n = 3 | a) Rotbraune Nadeln | n = 5 | a) Dkl. blaue Kristalle |
| | b) 241–243° | | b) 252–254° |
| | c) dkl. rot (Eisessig) | | c) blaurot (Eisessig) |
| | d) 450–452 mμ | | d) 502–504 mμ |

Kondensationsprodukte mit Cyanessigester



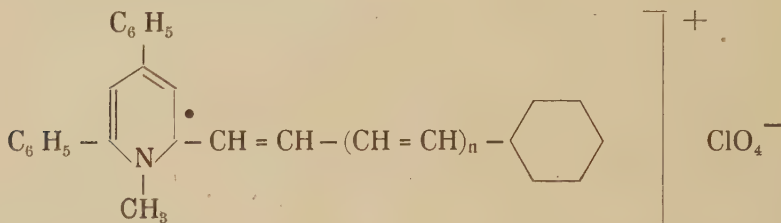
- | | | | |
|-------|----------------------------|-------|------------------------|
| n = 0 | a) Farblose Kristalle | n = 1 | a) Gelbe Nadeln |
| | b) 50° | | b) 114° |
| | c) farblos (Äthanol) | | c) hellgelb (Äthanol) |
| | d) 301–302 mμ | | d) 345 mμ |
| n = 2 | a) Gelbe Nadeln | n = 3 | a) Rotbraune Blättchen |
| | b) 137° | | b) 126° |
| | c) zit. gelb (Äthanol) | | c) orange (Äthanol) |
| | d) 382–383 mμ | | d) 418–420 mμ |
| n = 5 | a) Violettbraune Blättchen | | |
| | b) 160–162° | | |
| | c) rot (Äthanol) | | |
| | d) 466 mμ | | |

Kondensationsprodukte mit Acetophenon



- | | | | |
|-------|--------------------------|-------|-------------------------|
| n = 0 | a) Blaßgelbe Kristalle | n = 1 | a) Goldgelbe Nadeln |
| | b) 57–58° | | b) 102–103° |
| | c) blaßgelb (Äthanol) | | c) hellgelb (Äthanol) |
| | d) 309–311 mμ | | d) 345 mμ |
| n = 3 | a) Orangegelbe Nadeln | n = 5 | a) Orangerote Blättchen |
| | b) 119–121° | | b) 172–173° |
| | c) zittr. gelb (Äthanol) | | c) goldgelb (Äthanol) |
| | d) 400–402 mμ | | d) 428–430 mμ |

Die Pyridiniumsalze



- | | | | |
|-------|--------------------------|-------|------------------------|
| n = 0 | a) Hellgelbe Nadeln | n = 1 | a) Dkl. gelbe Nadeln |
| | b) 207–210° | | b) 245° |
| | c) blaßgelb (Eisessig) | | c) goldgelb (Eisessig) |
| | d) 360–361 mμ | | d) 397–398 mμ |
| n = 2 | a) Orangegelbe Blättchen | n = 3 | a) Rotes Pulver |
| | b) 165–167° | | b) 175° |
| | c) goldgelb (Eisessig) | | c) orange (Eisessig) |
| | d) 418 mμ | | d) 444–446 mμ |
| n = 5 | a) Dkl. braunes Pulver | | |
| | b) ca. 220° | | |
| | c) dkl. rot (Eisessig) | | |
| | d) 482–484 mμ | | |

Von sämtlichen Verbindungen wurden die Absorptionsspektren in Äthanol (die der Pyryliumsalze und des Benzalcyanoessigesters in Eisessig) aufgenommen. Für die Beurteilung des Einflusses der chromophoren Gruppen auf das optische Verhalten der vinylen-homologen Reihen sind die Farbtiefe des Anfangsgliedes und

der bathochrome Effekt bei Einführung der Vinylengruppen (mit besonderer Berücksichtigung der Konvergenz der Reihen) besonders wichtig.

In den folgenden Tabellen sind

I. Die Lage der Absorptionsmaxima aller von uns dargestellten Verbindungen

II. Die Beträge der Vinylenverschiebung der einzelnen Reihen zusammengestellt.

Die Zahlen 0–5 geben wiederum die Anzahl Vinylengruppen der Methinkette an.

In Tabelle I sind die Kondensationskomponenten nach der Farbtiefe des Anfangsgliedes, in Tabelle II nach der Größe der ersten Vinylenverschiebung angeordnet. Zum Vergleich sind die Werte der Diphenylpolyene und des oben angeführten Beispiels eines Cyanins mit aufgenommen.

I. Lage der Absorptionsmaxima in $m\mu$

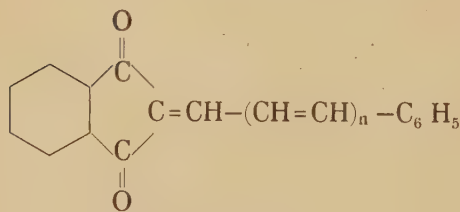
Kondensationskomponenten	0	1	2	3	4	5
Cyanessigester	301	345	383	419	—	466
(Diphenylpolyene)	306	334	358	384	403	420
Acetophenon	310	345	—	401	—	429
Phenylmethylpyrazolon	323	370	409	449	—	495
Barbitursäure	331	375	—	451	—	503
Indandion	343	389	428	465	497	508
Pyridiniumsalz	360	397	420	444	—	483
Rhodaninsäure	374	399	424	449	—	—
Chinaldiniumsalz	379	417	450	483	—	515
Benzselenazolsalz	384	426	462	488	—	—
(Cyanine)	420	570	670	770	870	970
Oxythionaphten	432	456	469	482	—	508
Pyryliumsalz	458	506	546	585	—	652

II. Bathochromer Effekt pro Vinylengruppe in $m\mu$ ²⁾

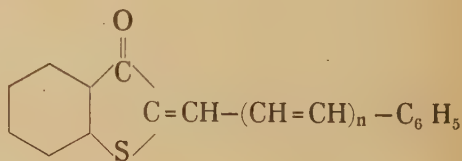
Kondensationskomponenten	A 1—0	B 2—1	C 3—2	D 5—3	G 5—1
Oxythionaphten	24	13	13	26	76
Rhodaninsäure	25	25	25	—	—
(Diphenylpolyene)	28	24	26	36	114
Acetophenon ³⁾	35	28	28	28	119
Pyridiniumsalz	37	23	24	38	122
Chinaldiniumsalz	38	33	33	32	136
Benzselenazolsalz	42	36	26	—	—
Cyanessigester	44	38	36	47	165
Barbitursäure ³⁾	44	38	38	52	172
Indandion	46	39	37	43	165
Phenylmethylpyrazolon	47	39	40	46	172
Pyryliumsalz	48	40	39	67	194
(Cyanine)	150	100	100	200	550

Wie Tabelle II zeigt, erhalten wir nahezu die gleiche Reihenfolge, wenn wir die Komponenten nach dem Wert der ersten Vinylenverschiebung (Spalte A) oder nach der Gesamtwirkung von 5 Vinylengruppen (Spalte G) anordnen, wenngleich gradmäßig ein Unterschied im Anwachsen der Werte in beiden Spalten besteht (ungleich starke Konvergenz).

Auffallend ist die Stellung der Oxythionaphtenverbindungen. Wir ziehen zum Vergleich die Indandionreihe heran, da beide negativierenden Systeme sich nur darin unterscheiden, daß im Oxythionaphten ein Carbonylchromophor des Indandions durch ein S-Auxochrom ersetzt ist:



Indandionreihe



Oxythionaphtenreihe

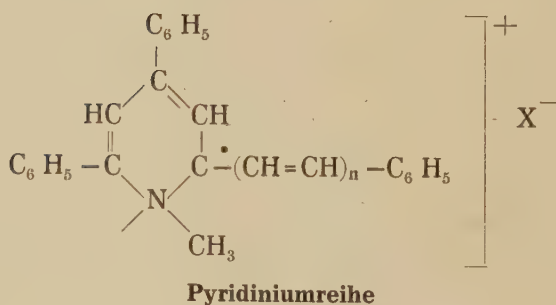
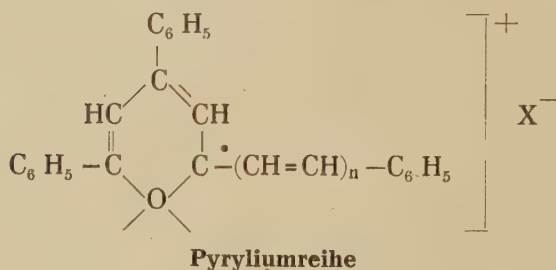
²⁾ Es ist zu beachten, daß Spalte D den Wert von zwei Vinylengruppen angibt.

³⁾ Wegen des Fehlens des Kondensationsproduktes mit Dienal sind in Spalte B und C Durchschnittswerte angeführt.

Dieser Ersatz bewirkt zunächst einen derart starken bathochromen Effekt, daß das Benzaloxythionaphten wie das Anfangsglied aus der Reihe unserer tiefstfarbigen Verbindungen, der Pyryliumsalze, im Bereich der analogen Glieder der Cyanine absorbiert. Aber die Oxythionaphtenphenylmethine sprechen von all unseren Verbindungen am schwächsten auf eine Kettenverlängerung an. So kommt es, daß das Absorptionsmaximum des letzten Gliedes bei der gleichen Wellenlänge liegt wie das der entsprechenden Indandionverbindung.

Der bathochrome Wert der Doppelbindung ist bei unseren Phenylmethinen im allgemeinen etwas größer als der der Diphenylpolyene (Ausnahmen: Oxythionaphten- und Rhodaninsäurereihe) und wesentlich geringer als der der Cyanine. Der erste Vinylensprung ist in der Regel gegenüber den folgenden etwas verstärkt — eine Erscheinung, die ja auch bei den Cyaninen beobachtet wurde —, während der zweite und dritte in unseren Reihen den gleichen Betrag aufweist, so daß sich die Konvergenz erst nach dem vierten Glied ($n=3$) zeigt (Ausnahme: Benzselenazolsalze). Sie ist deutlich ausgeprägt, stärker als in der Reihe der Diphenylpolyene. Eine Ausnahme bilden wiederum die Reihen des Oxythionaphtens und der Rhodaninsäure, die — so weit von uns dargestellt — konstant scheinen. Es ist aber durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß auch diese Reihen von einem höheren Glied an konvergieren. Es mag daher an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß in der Rhodaninsäure-Reihe der Furfylmethine (5), von der fünf Glieder synthetisiert wurden, die ersten Glieder ebenfalls eine konstante Vinylenschiebung, und zwar vom gleichen Betrag wie der der Phenylmethine ($25\text{ m}\mu$) aufweisen, sich hier aber nach Einführung einer dritten und vierten Vinylengruppe eine deutliche Konvergenz zeigt. Die Oxythionaphtenreihe weist in beiden Fällen bis zum letzten Glied ($n=5$) den gleichen konstanten Vinylensprung von $12\text{ m}\mu$ auf, wenn man vom ersten Vinylensprung der Phenylreihe, der wiederum verstärkt ist, absieht. Aber wie das Beispiel der beiden Rhodaninsäure-Reihen zeigt, darf daraus keineswegs der Schluß gezogen werden, daß dies etwa für das Oxythionaphten-System den optischen Wert der Doppelbindung an sich darstelle, so daß also, unabhängig von der Kettenlänge, dieser Wert der gleiche bleiben müsse, sondern es muß auch hier die Möglichkeit der Konvergenz an späterer Stelle in Betracht gezogen werden.

Die salzartigen Methine, die als Chromophor das Carbenium-C enthalten, absorbieren — wie zu erwarten stand — bei den längsten Wellen. Bei ihnen differieren gerade die beiden Reihen, die formelmäßig die größte Ähnlichkeit aufweisen, nämlich Pirylium- und Pyridiniumreihe, am stärksten voneinander, und zwar sowohl hinsichtlich der Farbtiefe des Anfangsgliedes wie der Stärke der Vinylenverschiebung: während die Absorptionsmaxima der Pyridiniumsalze in dieser Gruppe bei den kürzesten Wellen liegen, zeigt in der Piryliumreihe bereits das Anfangsglied, verglichen mit denen der anderen Reihen, die längstwellige Absorption, und der bathochrome Effekt der Doppelbindung erreicht hier den größten Wert. Zwar konvergiert auch diese Reihe, aber sehr schwach, und der absolute Betrag der Vinylenverschiebung bleibt immer größer als der entsprechende jeder anderen Reihe:



Die stark positivierend wirkende Alkylaminogruppe im Pyridin vermag den Elektronenmangel des Carbenium-C in starkem Maß auszugleichen, während das schwächere Auxochrom der Piryliumsalze, der ätherartig gebundene Sauerstoff, dazu wesentlich weniger befähigt ist. Infolgedessen ist in den Pyridiniumsalzen die Wirkung des Carbenium-Chromophors auf die locker gebundenen Elektronen der Methinkette und des Pyridinrings sehr stark gehemmt. Dies hat außer dem farbschwächenden Einfluß auch noch andere Folgen,

wie wir ja mit dem Ausdruck „chromophor“ nicht nur optisches, sondern auch chemisches Verhalten kennzeichnen. So ist z. B. die größere Hydrolysenbeständigkeit der Pyridiniumsalze darauf zurückzuführen, daß das bereits abgesättigte Carbenium-C kaum noch OH-Gruppen anzulagern vermag, worin sie sich ja wiederum von den hydrolysen-unbeständigen Pyryliumsalzen unterscheiden.

Um über die Wirkung des Phenylrestes, der in all unseren Verbindungen eine endständige Valenz der Methinkette innehatte, etwas aussagen zu können, müssen wir andere Verbindungsreihen mit gleichen negativierenden und polarisierbaren Systemen zum Vergleich heranziehen. Als solche lagen die am hiesigen Institut dargestellten Methine der Furyl-, Anisyl- und Dimethylaminophenyl-Reihen (5, 6, 7) vor. In allen Fällen ordnen sich die chromophoren Systeme nach ihrer farbvertiefenden Wirkung in der gleichen Reihenfolge an. Eine Ausnahme bildet nur wieder die Oxythionaphthen-Reihe, die auf die Einwirkung von Auxochromen und Vinylengruppen schwächer reagiert.

Die Phenylmethine absorbieren — wie zu erwarten stand — von all diesen Verbindungen bei den kürzesten Wellenlängen, in mäßigem Abstand von den Furyl- und Anisylmethinen, die annähernd gleiche optische Werte aufweisen. Da aber diese Reihen stärker konvergieren, verringert sich bei den höheren Gliedern der Abstand zwischen den Reihen der Phenylmethine einerseits und den entsprechenden Anisyl- und Furylmethinen andererseits.

Die Anfangsglieder der Dimethylaminophenylmethine dagegen absorbieren bei wesentlich längeren Wellen. Da zudem der Betrag der ersten Vinylenverschiebung in diesen Reihen deutlich höhere Werte erreicht, scheinen zunächst diese Methine den Cyaninen nahe zu stehen. Im Gegensatz zu diesen tritt aber in den Reihen der Dimethylaminophenylmethine bei weiterer Kettenverlängerung sehr starke Konvergenz auf.

Das Tatsachenmaterial, wie es die vorliegende und die erwähnten verwandten Arbeiten (5, 6, 7) liefern, reicht noch nicht aus, um über die optische Wirkung der Doppelbindung in Methinen ein abschließendes Urteil abzugeben. Bei der Kettenverlängerung sind außer den besprochenen noch andere Momente wirksam, die noch nicht klar erkannt sind und zu deren Aufklärung weitere präparative und theoretische Studien nötig sein werden.

Experimenteller Teil

Die höheren Polyenaldehyde wurden in der Regel nach einem von R. Kuhn und Mitarbeitern (2,3) ausgearbeiteten und I. Schmitt (8) verbesserten Verfahren durch alkalische Kondensation von Zimt- und Crotonaldehyd (bzw. Phenylpentadienal) in wäßrigem Äthanol dargestellt. Die Rohprodukte wurden zur Reinigung der Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Das Dienal gewannen wir im allgemeinen nach der gleichen Methode und in einem Fall nach einer von G. Wittig (9) angegebenen Vorschrift; hierbei fiel das Produkt zwar in sehr reiner Form, aber äußerst schlechter Ausbeute an.

Wir gewannen so die vinylenhomologe Reihe der ω -Phenylpolyenaldehyde bis zum 11-Phenylundecapentaenal.

Diese reinen Aldehyde wurden in geringem Überschuß mit den bereits erwähnten Reaktionskomponenten in dem jeweils geeignetsten Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels während 1–2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Meist trat schon nach wenigen Minuten ein deutlicher Farbumschlag auf. Während die nichtsalzartigen Farbstoffe sich meist schon bei Wasserbadtemperatur, sonst aber beim Erkalten, ausschieden, mußten wir die Carbeniumsalze erst durch Zusatz von wäßriger HClO_4 oder besser mit einem Überschuß von alkoholischer NaClO_4 -Lösung in die schwerer löslichen Perchlorate überführen. Die Darstellung der Pyridiniumsalze erfolgte durch Umsatz der entsprechenden Piryliumverbindungen mit wässriger Methylaminlösung. Um Wiederholungen zu vermeiden, geben wir im folgenden nur die zur Darstellung benutzten Lösungsmittel, Kondensationsmittel, Dauer der Erwärmung und die Umkristallisationslösungsmittel an. Bezüglich der Lösungsfarben, Schmelzpunkt, Aussehen der festen Substanz und Absorptionsmaximum sei auf die Tabellen im theoretischen Teil verwiesen.

Einige Substanzen konnten nicht ganz analysenrein dargestellt werden. Dennoch durften wir sie bei unseren farbtheoretischen Betrachtungen zum Vergleich heranziehen, weil nach ihren Eigenschaften — besonders beweisend galt der Befund der spektroskopischen Untersuchung — an ihrer Konstitution nicht zu zweifeln ist.

Kondensationsprodukte mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat

Lösungsmittel: Acetanhydrid (mit Benz- und Zimtaldehyd) bzw. Eisessig (mit den höheren Aldehyden)

Kondensationsmittel: —

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus Eisessig

Analysen:

n = 0 (mit Benzaldehyd)	$C_{25}H_{19}OClO_4$	Ber.: 69,10 % C	4,37 % H
		Gef.: 68,60 % C	4,63 % H
n = 1 (mit Zimtaldehyd)	$C_{27}H_{21}OClO_4$	Ber.: 70,38 % C	4,59 % H
		Gef.: 70,12 % C	4,60 % H
n = 2 (mit 5-Phenylpentadienal)	$C_{29}H_{23}OClO_4$	Ber.: 71,52 % C	4,76 % H
		Gef.: 71,83 % C	4,75 % H
n = 3 (mit 7-Phenylheptatrienal)	$C_{31}H_{25}OClO_4$	Ber.: 72,56 % C	4,91 % H
		Gef.: 72,40 % C	4,91 % H

Kondensationsprodukte mit N-Methylchinaldinium-methylsulfat

Lösungsmittel: Ein Gemisch von Acetanhydrid und Pyridin (Verhältnis: 2:1) bzw. (mit Dienal) Äthanol mit einigen Tropfen Piperidin.

Kondensationsmittel: Pyridin bzw. Piperidin

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig

Analysen:

n = 0 (mit Benzaldehyd)	$C_{18}H_{16}NClO_4$	Ber.: 62,50 % C	4,66 % H
		Gef.: 62,31 % C	4,78 % H
n = 1 (mit Zimtaldehyd)	$C_{20}H_{18}NClO_4$	Ber.: 64,58 % C	4,88 % H
		Gef.: 64,73 % C	4,89 % H
n = 3 (mit 7-Phenylheptatrienal)	$C_{24}H_{22}NClO_4$	Ber.: 67,98 % C	5,23 % H
		Gef.: 68,22 % C	5,32 % H

Kondensationsprodukte mit 2-Methyl-benz-selenazoljodäthylat

Lösungsmittel: Äthanol

Kondensationsmittel: einige Tropfen Piperidin

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig

Analysen:

n = 0 (mit Benzaldehyd)	$C_{17}H_{16}NSeClO_4$	Ber.: 49,45 % C	3,90 % H
		Gef.: 49,59 % C	4,13 % H
n = 1 (mit Zimtaldehyd)	$C_{19}H_{18}NSeClO_4$	Ber.: 51,98 % C	4,13 % H
		Gef.: 51,91 % C	4,20 % H

Kondensationsprodukte mit Oxythionaphten

Lösungsmittel: Äthanol

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Piperidin

Erwärmung: $\frac{1}{2}$ Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig oder Äthanol

Analysen:

n = 2 (mit 5-Phenyl-pentadienal)	$C_{19}H_{14}OS$	Ber.: 78,57 % C	4,86 % H
		Gef.: 78,75 % C	4,89 % H
n = 3 (mit 7-Phenyl-heptatrienal)	$C_{21}H_{16}OS$	Ber.: 79,71 % C	5,10 % H
		Gef.: 79,69 % C	5,12 % H
n = 5 (mit 11-Phenyl-undekapentaenal)	$C_{25}H_{20}OS$	Ber.: 81,48 % C	5,46 % H
		Gef.: 81,43 % C	5,50 % H

Kondensationsprodukte mit Indandion

Lösungsmittel: Eisessig ohne Zusatz eines Kondensationsmittels

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus: Äthanol oder Eisessig

Analysen:

n = 2 (mit 5-Phenyl-pentadienal)	$C_{20}H_{14}O_2$	Ber.: 83,88 % C	4,93 % H
		Gef.: 84,09 % C	5,02 % H
n = 3 (mit 7-Phenyl-heptatrienal)	$C_{22}H_{16}O_2$	Ber.: 84,59 % C	5,16 % H
		Gef.: 84,50 % C	5,17 % H
n = 4 (mit 9-Phenyl-nonatetraenal)	$C_{24}H_{18}O_2$	Ber.: 85,17 % C	5,36 % H
		Gef.: 85,08 % C	5,77 % H
n = 5 (mit 11-Phenyl-undekapentaenal)	$C_{26}H_{20}O_2$	Ber.: 85,67 % C	5,53 % H
		Gef.: 85,72 % C	5,54 % H

Kondensationsprodukte mit Rhodaninsäure

Lösungsmittel: mit 5-Phenylpentadienal Gemisch von Äthanol und konz. H_2SO_4 (Verhältnis 3:1), mit 7-Phenylheptatrienal Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin.

Kondensationsmittel: Konz. H_2SO_4 bzw. Pyridin

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig

Analysen:

n = 2 (mit 5-Phenyl-pentadienal)	$C_{14}H_{11}NS_2O$	Ber.: 61,49 % C	4,06 % H
		Gef.: 61,52 % C	4,08 % H
n = 3 (mit 7-Phenyl-heptatrienal)	$C_{16}H_{13}NS_2O$	Ber.: 64,17 % C	4,37 % H
		Gef.: 64,30 % C	4,42 % H

Kondensationsprodukte mit Phenylmethylpyrazolon

Lösungsmittel: Acetanhydrid

Kondensationsmittel: —

Erwärmung: 1 Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig

Analysen:

n = 2 (mit 5-Phenyl- pentadienal)	$C_{21}H_{18}N_2O$	Ber.: 80,21 % C	5,77 % H
		Gef.: 80,12 % C	5,79 % H
n = 3 mit 7-Phenyl- heptatrienal)	$C_{23}H_{20}N_2O$	Ber.: 81,14 % C	5,92 % H
		Gef.: 80,80 % C	5,98 % H
n = 5 (mit 11-Phenyl- undekapentaenal)	$C_{27}H_{24}N_2O$	Ber.: 82,61 % C	6,16 % H
		Gef.: 82,41 % C	6,30 % H

Kondensationsprodukte mit Barbitursäure

Lösungsmittel: Gemisch von viel Äthanol und einigen ccm Eisessig

Kondensationsmittel: Einige Tropfen Piperidin

Erwärmung: $\frac{1}{2}$ Stunde

Umkristallisiert aus: Eisessig

Analysen:

n = 3 (mit 7-Phenyl- heptatrienal)	$C_{17}H_{14}O_3N_2$	Ber.: 69,36 % C	4,79 % H
		Gef.: 69,67 % C	4,81 % H
n = 5 (mit 11-Phenyl- undekapentaenal)	$C_{21}H_{18}O_3N_2$	Ber.: 72,81 % C	5,23 % H
		Gef.: 72,90 % C	5,29 % H

Kondensationsprodukte mit Cyanessigester

Lösungsmittel: abs. Äthanol

Kondensationsmittel: einige Tropfen Piperidin

Erwärmung: — (kondensiert in der Kälte)

Umkristallisiert aus: Äthanol

Analysen:

n = 2 (mit 5-Phenyl- pentadienal)	$C_{16}H_{15}O_2N$	Ber.: 75,85 % C	5,97 % H
		Gef.: 75,66 % C	5,98 % H
n = 3 (mit 7-Phenyl- heptatrienal)	$C_{18}H_{17}O_2N$	Ber.: 77,38 % C	6,13 % H
		Gef.: 77,50 % C	6,14 % H
n = 5 (mit 11-Phenyl- undekapentaenal)	$C_{22}H_{21}O_2N$	Ber.: 79,72 % C	6,38 % H
		Gef.: 79,41 % C	6,58 % H

Kondensationsprodukte mit Acetophenon

Lösungsmittel: Äthanol

Kondensationsmittel: 10%ige NaOH

Erwärmung: Mit 7-Phenylheptatrienal tritt Kondensation in der Kälte ein, mit 11-Phenylundekapentaenal muß einige Minuten unter Rückfluß erhitzt werden.

Umkristallisiert aus: Äthanol oder Eisessig.

Analysen:

n = 3 (mit 7-Phenylheptatrienal)	$C_{21}H_{18}O$	Ber.: 88,07 % C	6,33 % H
		Gef.: 87,95 % C	6,44 % H
n = 5 (mit 11-Phenylundekapentaenal)	$C_{25}H_{22}O$	Ber.: 88,71 % C	6,56 % H
		Gef.: 88,65 % C	6,72 % H

Die Pyridiniumsalze

Die analogen Pyryliumsalze werden mit 40%iger wäßriger Methylaminlösung im Überschuß versetzt und in Äthanol eine Stunde bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Danach wird das Methylamin im Vakuum abgedampft. Das Pyridiniumsalz fällt aus und wird aus Äthanol umkristallisiert.

Analysen:

n = 0 (N-Methyl-2-styryl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat)	$C_{26}H_{22}NClO_4$	Ber.: 69,69 % C	4,95 % H
		Gef.: 69,29 % C	5,13 % H
n = 1 (N-Methyl-2-styrylvinylen-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat)	$C_{28}H_{24}NClO_4$	Ber.: 70,90 % C	5,10 % H
		Gef.: 70,40 % C	4,96 % H

Literaturverzeichnis

1. L. G. Brooker, *frontiers in chemistry*, Vol. 3, 63 ff. New-York (1945)
2. R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. Chim. Acta* 12, 67 (1929)
3. K. W. Hausser, R. Kuhn und G. Seitz, *Z. phys. Ch. (B)*, 29, 405 (1935)
4. R. Wizinger, *J. pr. (2)* 157 (1941), 129 ff.
5. P. Hegersweiler (Diss. Basel 1951)
6. H. Kölliker (Diss. Basel, im Druck)
7. P. Schölly (Diss. Basel, im Druck)
8. J. Schmitt, *Ann.* 547, 270 (1941)
9. G. Wittig, *B.* 69, 2078 (1936)

Lebenslauf

Am 6. Mai 1922 wurde ich, Heinz Sontag, als Sohn des Kaufmanns Fritz Sontag und seiner Ehefrau Marie geb. Wehrle, in Lörrach geboren.

Ich bin deutscher Staatsangehöriger.

Ich besuchte die Volksschule und das Hebelgymnasium in Lörrach und erlangte 1940 das Zeugnis der Reife. Alsdann wurde ich zum Reichs-Arbeitsdienst und zur Wehrmacht einberufen und an der Afrika-Front eingesetzt, wo ich im Sommer 1941 verwundet wurde.

Nach meiner Entlassung aus dem Heeresdienst begann ich im W. S. 1941/42 das Studium der Chemie an der Universität Freiburg i.Br. Hier legte ich im Herbst 1943 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Im W. S. 1943/44 studierte ich an der Universität Innsbruck und in den beiden folgenden Semestern an der Universität Bonn. Dort beendete ich meine praktische, organisch-chemische Ausbildung und führte eine Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. G. Pfeiffer aus. Im W. S. 1944/45 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung in den Fächern anorganische, organische und physikalische Chemie und chemische Technologie ab.

Infolge der Nachkriegsverhältnisse mußte ich im S. S. 1945 mein Studium unterbrechen. Im W. S. 1945/46 war ich an der Universität Köln immatrikuliert, wo ich volkswirtschaftliche und allgemein naturwissenschaftliche Studien betrieb. Im Mai 1946 erhielt ich eine Dissertation von Prof. Dr. B. Helferich, Bonn, über Phosphatasen. Da die äußeren Umstände diese Arbeit sehr erschwerten, brach ich sie im Oktober 1946 ab, als mir die Möglichkeit geboten wurde, mein Studium in Basel fortzusetzen.

Mit der vorliegenden Dissertation begann ich im Februar 1947 unter der Leitung von Prof. Dr. R. Wizinger und beendete deren experimentellen Teil im Dezember 1949. Während dieser Zeit nahm ich außerdem an mineralogischen und physikalischen Praktika teil und im S. S. 1950 legte ich die Teilexamina in den Fächern Physik und Mineralogie ab. (Proff. Dr. P. Huber und M. Reinhard).

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1950

